

Quelques propriétés analytiques de l'acide oxalyl-dihydroxamique

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES CHIMIQUES

PAR

Carl E. JEGGE
de Sisseln (Argovie)

Thèse No 1257

GENÈVE
IMPRIMERIE REGGIANI & JACCOUD
1956

Quelques propriétés analytiques de l'acide oxalyl-dihydroxamique

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES CHIMIQUES

PAR

Carl E. JEGGE
de Sisseln (Argovie)

Thèse No 1257



GENÈVE
IMPRIMERIE REGGIANI & JACCOUD
1956

La Faculté des Sciences, sur le préavis de Monsieur le professeur D. MONNIER, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 25 juin 1956.

*Le Doyen :
Edouard PARÉJAS.*

Thèse No 1257.

A ma grand'mère

A mes chers parents

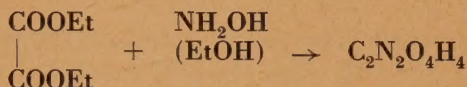
A ma fiancée

Cette thèse a été faite dans les laboratoires de chimie analytique et de microchimie de M. le professeur Paul E. Wenger. Elle a été dirigée par M. le professeur Denys Monnier. Je tiens à remercier ces professeurs pour les conseils et l'intérêt qu'ils m'ont toujours témoignés.

Mes remerciements sincères vont également à M. le professeur Bernard Susz qui m'a beaucoup aidé à interpréter les spectres infrarouges.

INTRODUCTION

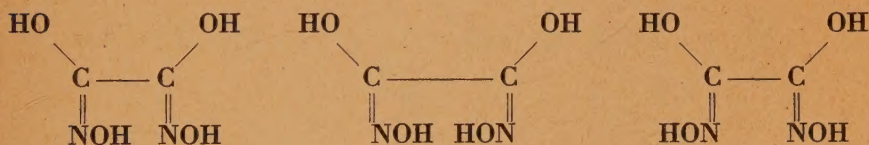
L'acide oxalyl dihydroxamique a été préparé pour la première fois, en 1869, par le chimiste allemand H. Lossen ¹ en traitant le diester éthylique de l'acide oxalique par un excès d'une solution alcoolique d'hydroxylamine :



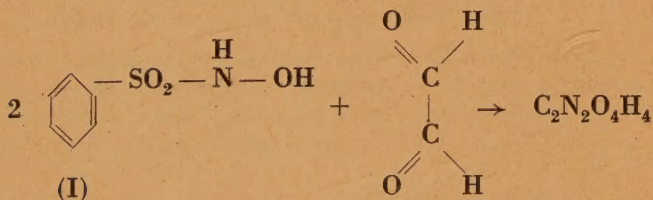
(comme sel de l'hydroxylamine.)

Il a décomposé le sel de l'hydroxylamine de l'acide oxalyl-dihydroxamique obtenu par l'acide chlorhydrique dilué. Les essais de H. Lossen ont été repris en 1894 par A. Hantsch ² et W. Lossen ³ et A. Hantsch a remarqué, le premier, que le sel de calcium de l'acide oxalyl-dihydroxamique est peu soluble en milieu aqueux.

Plus tard, A. Hantsch ⁴ a découvert le complexe rouge de l'acide oxalyl-dihydroxamique avec le fer ferrique. Sous l'influence de Hantsch, V. Paolini ⁵ a discuté la possibilité de stéréoisomères :



Il a préparé l'acide oxalyl-dihydroxamique par une autre méthode. Il ajoute un excès d'acide benz-sulfonyl-hydroxamique (I) à une solution de glyoxal :



Le sel de calcium de l'acide préparé par Paolini est assez soluble en milieu aqueux et l'auteur italien trouve un point de fusion de son acide oxalyl-hydroxamique très différent de ceux donnés par A. Hantsch)² et H. Lossen)¹.

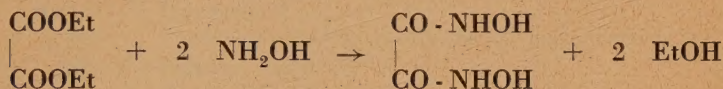
Ce sont S. K. Dhar et A. K. Das Gupta)⁶ qui ont employé l'acide oxalyl-hydroxamique en chimie analytique pour précipiter le calcium ; ils redissolvent ensuite le précipité dans l'acide acétique et ils dosent l'acide oxalyl-dihydroxamique mis en liberté par colorimétrie du complexe rouge avec le fer ferrique.

CHAPITRE PREMIER

Préparation et purification de l'acide oxalyldihydroxamique

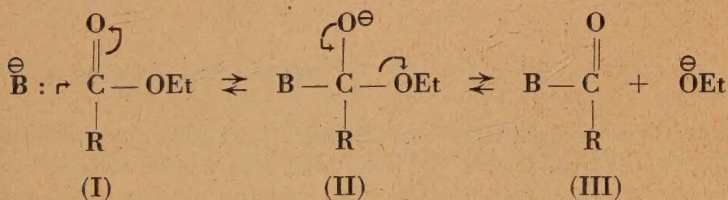
A. Introduction théorique

Beaucoup de méthodes sont connues pour préparer les acides hydroxamiques)⁷. La meilleure méthode pour préparer l'acide oxalyldihydroxamique nous semble celle de Lossen-Hantsch)¹⁾², dont le principe est basé sur l'équation suivante :



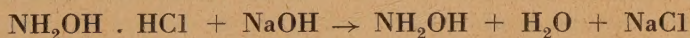
D'après Ingold)⁸ il s'agit d'une réaction B AC_2 dont le mécanisme

est une sorte de « saponification » :

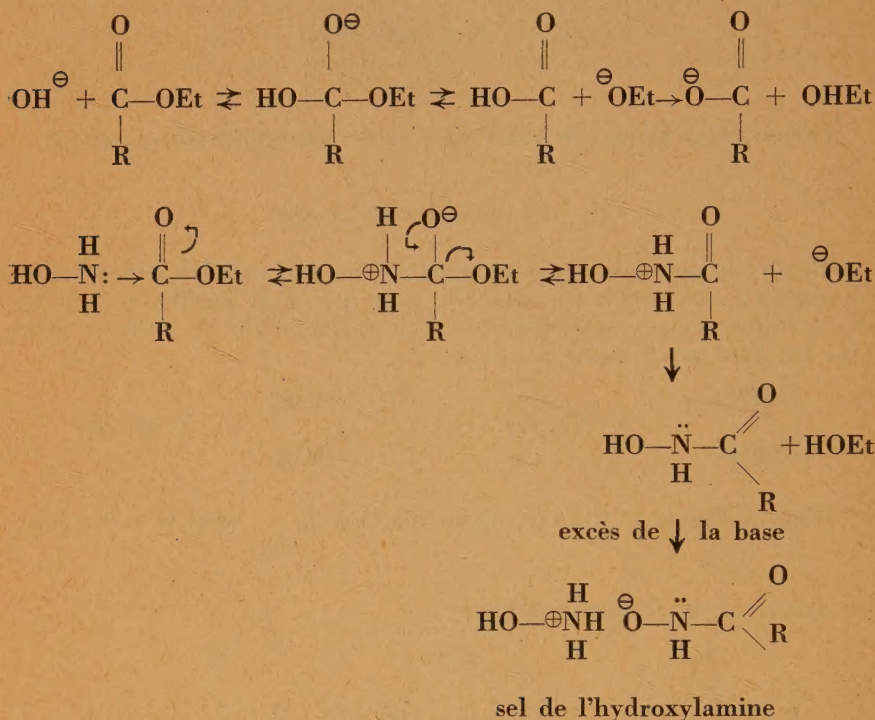


La base B^- attaque le carbone du groupement $-\text{COOEt}$ par sa paire d'électrons libres (I) et l'oxygène porte intermédiairement la charge négative (II). Finalement, la particule intermédiaire (II) se stabilise en abandonnant l'ion alcoolate EtO^- (III).

L'hydroxylamine comme base assez forte se trouve dans le commerce sous forme de chlorhydrate ou sulfate, et il faut mettre en liberté l'hydroxylamine par une base plus forte comme NaOH ou l'alcoolate de sodium NaOR d'après l'équation



Si l'on travaille avec l'hydroxyde de sodium en solution alcoolique on a la base HO^- , RO^- et $:\text{NH}_2\text{OH}$, qui sont capables d'attaquer le groupement $-\text{COOEt}$ (nous ne représentons que la moitié de la molécule du diester oxalique, R étant COOEt) :



L'attaque de la base HO^- correspond à la saponification du diester oxalique et l'hydroxylamine ne peut plus réagir avec l'acide oxalique ou avec ses sels une fois formés. Pour obtenir un bon rendement de l'acide oxalyl-dihydroxamique, il faut donc éviter la présence d'autres bases que l'alcoolate RO^- et de l'hydroxylamine $:\text{NH}_2\text{OH}$; il faut donc travailler en milieu strictement anhydre et libérer l'hydroxylamine par le méthylate de sodium dans l'alcool méthylique. La littérature confirme cette interprétation de la réaction)⁷.

B. Préparation de l'acide oxalyl-dihydroxamique)⁹

35 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (0,5 molécule-gramme) sont agités à l'abri de l'air avec 150 ml d'alcool méthylique anhydre ; on ajoute pendant une heure 30 g de méthylate de sodium (0,55 molécule-

gramme) dans 200 ml d'alcool méthylique. On continue l'agitation mécanique pendant une demi-heure et ensuite on filtre rapidement sur un GOOCH.

A la solution filtrée sont ajoutés 25 g de diester éthylique de l'acide oxalique (0,17 molécule-gramme). La précipitation du sel de l'hydroxylamine de l'acide oxalyl-dihydroxamique commence immédiatement. Après 24 heures on filtre, on lave le précipité par l'alcool méthylique et l'on décompose le sel avec 200 ml d'acide acétique glacial sous reflux au bain-marie. On recristallise la poudre blanche dans l'eau chaude et on obtient 16,5 g (81 % de la valeur théorique) d'acide oxalyl-dihydroxamique (0,14 molécule-gramme). P.F. 164° (non corrigé).

Pour obtenir un produit très pur, nous avons recristallisé trois fois dans l'eau une partie du corps. On a ainsi des aiguilles blanches brillantes. P.F. 168° (non corrigé).

P.F.	d'après la littérature
105°	Lossen) ¹
165°	Hantsch) ²
90°	Paolini) ⁵ (autre méthode de préparation !)
165°	Ponzio, Sismondi) ⁹
162°	Dhar, Das Gupta) ⁶

Dosage microchimique de l'azote :	N calculé	23,2 %	
	N trouvé	23,0 %	23,5 %

L'acide oxalyl-dihydroxamique est peu soluble dans l'eau à 20° ; d'après Dhar et Das Gupta)⁶ 0,5 % environ. La solubilité est restreinte également dans l'alcool méthylique et le réactif est insoluble dans les dissolvants organiques comme le benzène, le cyclohexane, le pentane, etc.

L'acide oxalyl-dihydroxamique n'est pas stable en milieu acide fort ; à chaud surtout, on obtient une hydrolyse totale)⁶ :

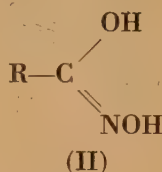
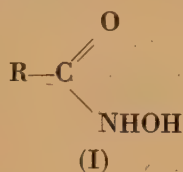


CHAPITRE II

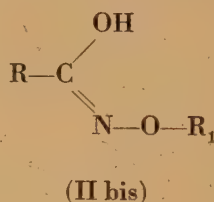
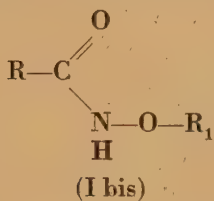
La structure de l'acide oxalyl-dihydroxamique à l'état solide

A. Introduction

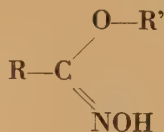
F. Matis ¹⁰ a comparé, il y a quelques années, les spectres infrarouges d'acides hydroxamiques simples tels que l'acide propylhydroxamique $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO—NHOH}$ et l'acide benz-hydroxamique $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—NHOH}$ avec les spectres des aldoximes correspondants comme $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=NOH}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=NOH}$. Deux structures tautomères sont discutées pour les acides hydroxamiques (R reste aliphatique ou aromatique) :



Par substitution d'un atome d'hydrogène par un radical acyle R_1 , on obtient deux sortes de structures ⁷ :

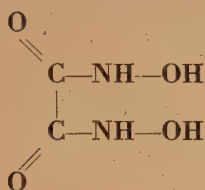


Des corps possédant la structure (R' reste alcyle)

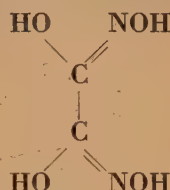


sont également connus.

Prenons le cas de l'acide oxalyl-dihydroxamique $C_2N_2O_4H_4$ dont les deux structures tautomères possibles se présentent comme suit :



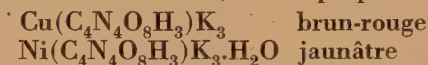
(I a)



(II a)

Il semble être difficile sinon impossible de faire une distinction entre ces deux structures par des méthodes purement chimiques.

K. A. Hofmann et U. Ehrhardt)¹¹ ont préparé des sels doubles



qui contiennent deux molécules d'acide oxalyl-dihydroxamique et un atome de cuivre ou de nickel. Les propriétés du sel de nickel de l'acide oxalyl-dihydroxamique ressemblent beaucoup à celles du diméthylglyoximate de nickel, ce qui laisse supposer que l'on est en présence de la structure (II a) du réactif dihydroxamique.

G. Ponzio et R. Sismondi)⁹ ont indiqué la formule suivante



pour le sel de K. A. Hofmann.

Au contraire, le fait que le sel de calcium de l'acide oxalyl-dihydroxamique est peu soluble dans l'eau et que ses propriétés sont comparables à l'oxalate de calcium conduit à la structure (I a). De même, l'hydrolyse totale du réactif donne en milieu acide fort de l'acide oxalique et de l'hydroxylamine.

Malheureusement, la faible solubilité de l'acide oxalyl-dihydroxamique dans les dissolvants convenables ne permet pas de prendre des spectres infrarouges des solutions.

B. Partie expérimentale

Les spectres infrarouges sont pris avec un appareil Perkin-Elmer à double faisceau. Nous avons adapté la « technique nujol »)¹². Entre deux plaques de chlorure de sodium bien nettoyées et séchées, on a pressé 10 mg de substance avec 3 gouttes de nujol (ou de hexa-chlorobutadiène ou de perfluorocarbène). Le nujol permet de travailler dans les régions $3500\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$, $2800\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ et $1300\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Entre

3050-2800 cm^{-1} et 1460-1360 cm^{-1} le nujol est remplacé par le hexa-chloro-butadiène à cause de sa forte absorption dans ces régions. L'emploi du « perfluorocarbone » qui n'absorbe pas entre 3500-1400 cm^{-1} est particulièrement recommandable.

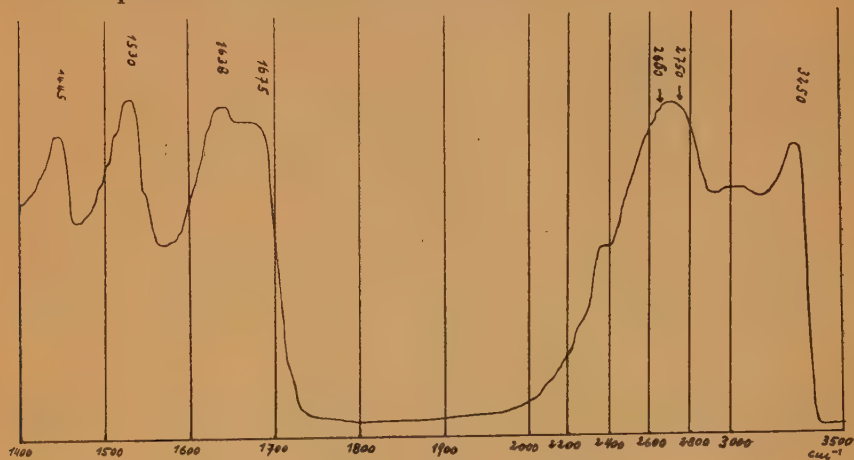


Fig. 1. — Spectre IR de $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_4$.

L'acide oxalyl-dihydroxamique a été recristallisé trois fois dans l'eau de conductibilité ; P. F. 168°.

phase : perfluorocarbone

épaisseur : $\sim 15 \mu$

prisme : NaCl

résolution : 927

reponse 1

gain 5

speed 4

suppression 6

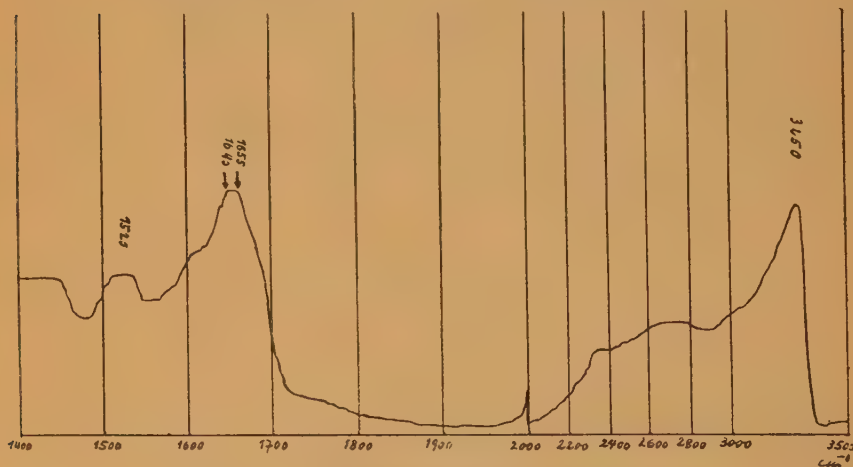


Fig. 2. — Spectre IR de $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2)\text{Na}_2$.

Préparation du sel disodique.

On ajoute à une solution aqueuse saturée d'acide oxalyl-dihydroxamique une quantité stoechiométrique de NaOH 2 N et on évapore à sec lentement. Le sel disodique ainsi obtenu est recristallisé deux fois dans l'eau distillée et une fois dans l'eau de conductibilité. La poudre cristalline a été séchée pendant plusieurs jours dans un dessiccateur à vide.

phase : perfluorocarbone	reponse 1
épaisseur : $\sim 15 \mu$	gain 5
prisme : NaCl	speed 4
résolution : 927	suppression 6

C. Interprétation des spectres.

Bande 3250 cm^{-1}

La bande est bien développée dans l'acide et dans son sel disodique. Il s'agit d'une

« (NH) stretching absorption »

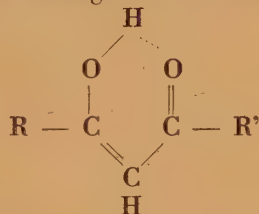
une bande qui se trouve en général dans la région 3500 cm^{-1} -3200 cm^{-1})¹³. M. Freymann et R. Freymann)¹⁴ ont déjà remarqué que les oximes aliphatiques ne montrent pas de bandes (NH) à température ordinaire. Les spectres des dioximes ont été déterminés par Voter et col.)¹⁵ et G. Duyckerts)¹⁶.

Bande 2750-2650 cm^{-1}

La bande est très large et intense dans l'acide oxalyl-dihydroxamique et presque complètement absente dans son sel disodique. Etant donné ce fait, la région et la largeur indiquent clairement qu'il s'agit d'une bande due au pont d'hydrogène :



Bellamy)¹⁷ indique pour les chélates (les ponts d'hydrogène les plus forts qu'on connaît) de larges bandes dans la région 3200-2500 cm^{-1} tandis que les bandes des ponts d'hydrogène plus faibles (intermoléculaires ou intramoléculaires) se trouvent dans la région 3550-3450 cm^{-1} . Rasmussen et col.)¹⁸ ont mesuré pour les chélates du type dicétones (1,3) des absorptions au voisinage de 2740 cm^{-1} :



L'absorption extrêmement forte entre 2750-2650 cm^{-1} de l'acide oxalyl-dihydroxamique est due à un pont d'hydrogène du type chélate.

Il est à remarquer que la bande d'absorption du chélate disparaît quand on remplace deux protons par deux ions alcalins.

Bandes dans la région 1750-1400 cm^{-1}

En général, ces bandes sont plus difficiles à interpréter. On ne peut pas distinguer avec sûreté les absorptions dues aux doubles liaisons

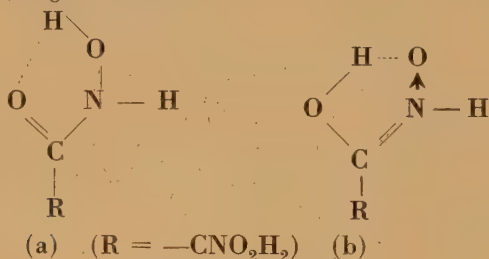


Dans cette région, on trouve également les bandes de déformation de liaisons simples comme (NH) etc. Qualitativement, les absorptions de l'acide oxalyl-dihydroxamique et de son sel disodique sont assez proches.

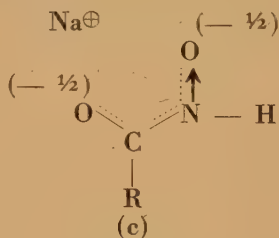
D. Conclusions

Etant donné le fait que l'on trouve des absorptions (NH) dans l'acide oxalyl-dihydroxamique et dans son sel disodique, la structure (IIa) (p. 11) qui ressemble à celles des dioximes est peu vraisemblable.)*

Les deux structures extrêmes (a) et (b) sont en accord parfait avec les spectres infrarouges trouvés.

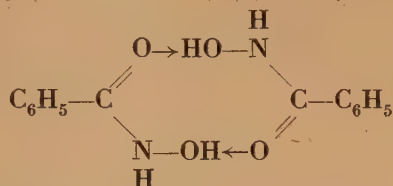


La structure du sel disodique la plus vraisemblable est (c). Le sodium remplace le proton responsable du pont d'hydrogène et détruit ainsi cette absorption. Les deux oxygènes qui forment « les ciseaux » se partagent la charge négative.



)* La structure Ia ne tient pas compte des ponts d'hydrogène trouvés.

Cette explication est assez proche de celle donnée par Matis)¹⁰ pour l'acide benz-hydroxamique, dissous dans le tétrachlorure de carbone :



Cependant nous tenons à répéter que la structure proposée de l'acide oxalyl-dihydroxamique n'est valable que pour l'état solide.

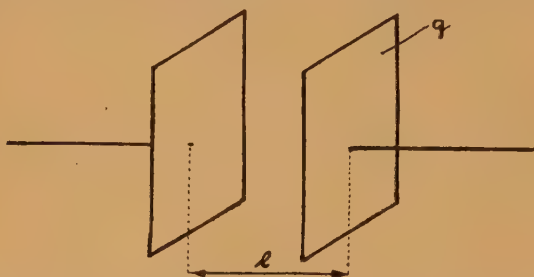
CHAPITRE III

Le produit de solubilité du sel de calcium de l'acide oxalyl-dihydroxamique déterminé par conductométrie

A. Introduction

Déjà Hantsch)², ayant préparé l'acide oxalyldihydroxamique, a remarqué que son sel de calcium est peu soluble. Dhar et Das Gupta)⁶ ont indiqué que le sel de calcium est « insoluble » en milieu ammoniacal.

Nous avons déterminé le produit de solubilité de $(C_2N_2O_4H_2) Ca$ par une méthode conductométrique contrôlée préalablement par la détermination du produit de solubilité bien connu de l'oxalate de calcium. La méthode conductométrique présente de sérieux avantages ; en particulier, elle permet de déterminer la solubilité de sels d'acides faibles peu solubles sans faire appel à la constante de dissociation K_a . Si l'on tient compte de l'hydrolyse, la précision est grande et supérieure aux méthodes qui nécessitent la connaissance de cette constante.



La résistance R entre deux électrodes est donnée par l'équation (1) :

$$R = \sigma \frac{l}{q} \quad (1)$$

l : distance entre les deux électrodes
(cm)

q : surface d'une électrode (cm²)

σ : résistance spécifique ($\Omega \cdot \text{cm}$)

$\frac{1}{\sigma} = K$: conductibilité spécifique ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Cette équation (1) sert à déterminer les conductibilités spécifiques, la constante de la cuve l/q et la résistance R sont déterminées expérimentalement.

Le rapport entre la concentration c d'un électrolyte et la conductibilité n'est pas très simple. On fait usage de l'équation (2) :

$$\boxed{c_{\text{éq}} = \frac{1000 \cdot K}{\Lambda}} \quad (2)$$

K : conductibilité spécifique

Λ : conductibilité équivalente

$c_{\text{éq}}$: concentration de l'électrolyte en équivalents-gr/l

La conductibilité équivalente est la somme des conductibilités ioniques. Si l'on a à faire à un électrolyte KA , dissocié en cations K^+ et en anions A^- :

$$\boxed{\Lambda_{KA} = \lambda_{K^+} + \lambda_{A^-}} \quad (3)$$

Les conductibilités ioniques λ_{K^+} et λ_{A^-} ne sont pas des constantes

mais des fonctions de la concentration de ces ions. Cependant pour les solutions plus diluées que $10^{-3} M$ ¹⁹ les conductibilités ioniques ne changent plus. Il est recommandé pourtant de vérifier cette indication par une détermination préliminaire.

La situation est plus compliquée dans notre cas, parce qu'il s'agit d'un anion d'un acide faible. Prenons le cas d'une solution d'oxalate de potassium $K_2C_2O_4$ de conductibilité équivalente $\Lambda_{K_2C_2O_4}$

L'expression :

$$\Lambda_{K_2C_2O_4} = \lambda_{K^+} + \frac{1}{2}\lambda_{C_2O_4^{-2}} \quad (3a)$$

n'est pas correcte par le fait que l'ion oxalate est une base assez forte :



L'influence des ions formés, $HC_2O_4^-$ et surtout OH^- , sur la conductibilité totale de la solution est considérable.

L'équation correcte est donc :

$$\Lambda_{K_2C_2O_4} = \lambda_{K^+} + \frac{1}{2}\lambda_{Ox} \quad (4)$$

$$\frac{1}{2}\lambda_{Ox} = \frac{1}{2}\lambda_{C_2O_4^{-2}} + \lambda_{HC_2O_4^-} + \lambda_{OH^-}$$

$\frac{1}{2}\lambda_{\text{Ox}}$ est la somme des conductibilités ioniques des ions $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ qui n'ont pas subi l'hydrolyse et des ions HC_2O_4^- et OH^- formés au cours de cette réaction. De même nous écrivons pour notre réactif

$$\frac{1}{2}\lambda_{\text{hydrox}} = \frac{1}{2}\lambda_{\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2^{-2}} + \lambda_{\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_3^-} + \lambda_{\text{OH}^-}$$

Principe de la méthode

1. Détermination de $\frac{1}{2}\lambda_{\text{Ox}}$ et $\frac{1}{2}\lambda_{\text{hydrox}}$ avec des solutions diluées de sels de ces anions. La concentration, λ_{K^+} et λ_{Na^+} connues, on calcule $\frac{1}{2}\lambda_{\text{Ox}}$ et $\frac{1}{2}\lambda_{\text{hydrox}}$ à l'aide des équations (4) et (2).

2. $\frac{1}{2}\lambda_{\text{Ox}}$ et $\frac{1}{2}\lambda_{\text{hydrox}}$ déterminés, $\frac{1}{2}\lambda_{\text{Ca}+2}$ connu, on calcule $\Lambda_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$ et $\Lambda_{\text{CaC}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2}$ à l'aide de l'équation (4).

3. On met en suspension les précipités purs de CaC_2O_4 et $\text{CaC}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2$ dans l'eau de conductibilité jusqu'à ce que la résistance de la solution ne baisse plus. Par l'équation (2) on calcule les concentrations de CaC_2O_4 et $\text{CaC}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2$ dans la solution et l'on obtient leur produit de solubilité.

B. Partie expérimentale

a) Généralités

L'eau de conductibilité est préparée par un échangeur d'ions mixte (fournisseur Th. Christ, Basel).

La conductibilité spécifique K de l'eau, sortant de la colonne, varie de $0,3 \cdot 10^{-6}$ à $0,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Au contact de l'air et du verre, elle augmente un peu et prend une valeur moyenne de $1,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; cette valeur est toujours soustraite des résultats trouvés pour la conductibilité des électrolytes.

La constante de la cuve est $2,22 \text{ cm}^{-1}$.

Les résistances sont mesurées avec un pont d'impédances, fabrication Metrix, mod. 626, Annecy (France).

Le sel $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est un produit « Merck » purissimum.

Le sel $\text{Na}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2$ est préparé comme indiqué page 13 de cette thèse et recristallisé trois fois dans l'eau de conductibilité.

Le sel CaC_2O_4 est précipité d'après Kolthoff)²⁰, lavé, et décanté vingt fois dans l'eau de conductibilité.

Le sel $\text{CaC}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2$ est précipité à pH 10,5 (tampon ammoniacal). Pour ce faire, on ajoute à une solution de chlorure de calcium 10^{-2}M une quantité équimoléculaire de l'acide oxalyldihydromaxique 10^{-2}M également. Le précipité est lavé et décanté vingt fois dans l'eau de conductibilité. Le précipité séché à 80° correspond à la formule $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2)\text{Ca}$.

Dosage microchimique

	Azote	Calcium
calculé	17,9 %	25,4 %
trouvé	17,9 %	25,0 %
	17,8 %	25,4 %

Les conductibilités ioniques retenues sont celles de Harned et Owen)²¹

$$\lambda_{\text{K}^+} = 73,5 \quad \lambda_{\text{Na}^+} = 50,1 \quad \frac{1}{2}\lambda_{\text{Ca}} = 59,5$$

La température est $(25 \pm 0,2)^\circ$

Les suspensions de CaC_2O_4 et $\text{CaC}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2$ dans l'eau de conductibilité sont agitées par un courant d'azote purifié par le pentoxyde de phosphore, l'hydroxyde de potassium solide et l'acide sulfurique concentré.

b) Le produit de solubilité de l'oxalate de calcium $\text{L}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$

Concentration de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Conductibilité spécifique K	$\frac{1}{2} \lambda_{\text{Ox}}$
10 . 10^{-5} N	$14,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	71,5
9 . 10^{-5} N	$13,4 \cdot 10^{-6}$	75,5
8 .	12,0 .	76,5
7 .	10,5 .	77,0
6 .	9,1 .	76,5
5 .	7,5 .	76,5
4 .	6,0 .	76,5
3 .	4,5 .	76,5
2 .	3,0 .	76,5

Tableau 1

$$\frac{1}{2}\lambda_{\text{Ox}} = (76,5 \pm 1,0) \text{ pour les concentrations } 9 \cdot 10^{-5}\text{N} - 2 \cdot 10^{-5}\text{N}$$

$$\Lambda_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 136 \pm 1,0.$$

La conductibilité spécifique K de la suspension de CaC_2O_4 :

$$K = (11,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \quad (\text{Moyen de 3 essais})$$

$$L_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 1,82 (\pm 0,05) \cdot 10^{-9} \quad \text{à } (25 \pm 0,2)^0$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{d'où en rem-} \\ \text{plaçant dans} \\ (2) : \\ C = 8,55 \cdot 10^{-5} \\ \text{éq} \end{array} \right\}$$

Remarque

Etant donné les constantes de l'acide oxalique et les dilutions, on peut admettre que le sel de potassium est entièrement dissocié en $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ et 2 (K^+) à partir de $8 \cdot 10^{-5} \text{N}$. Il n'y aurait donc plus d'hydrolyse dans ces conditions.

Discussion

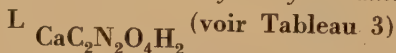
On trouve dans la littérature les valeurs suivantes concernant le produit de solubilité de l'oxalate de calcium (Tableau 2) :

$L_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$	Température	Auteur
$1,78 \cdot 10^{-9}$	18°	Ruff) ²²
$2,57 \cdot 10^{-9}$	25°	»
$2 \cdot 10^{-9}$	« room temperature »	Kolthoff) ²⁵
$1,78 \cdot 10^{-9}$	25°	Conway) ²⁶

Tableau 2

La valeur trouvée correspond bien au produit de solubilité donné par Conway. Les valeurs de Ruff ont été reprises par D'Ans-Lax et Hodgman)²³)²⁴.

c) Le produit de solubilité de l'oxalyl-dihydroxamate de calcium



Concentration de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2$	Conductibilité spécifique k	$(\frac{1}{2} \lambda_{\text{hydrox}})$
$1,8 \cdot 10^{-4} \text{ N}$	$18,70 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	54,0
$1,6 \cdot 10^{-4} \text{ N}$	$16,75 \cdot 10^{-6}$	54,6
1,4 .	14,63 .	54,4
1,2 .	12,55 .	54,6
1,0 .	10,52 .	55,1
0,8 .	8,34 .	54,0
0,6 .	6,28 .	54,7
0,4 .	4,18 .	53,0

Tableau 3

$\frac{1}{2}\lambda_{\text{hydrox}} = (54,3 \pm 2,0)$ pour les concentrations $1,8 \cdot 10^{-4} \text{N} - 0,2 \cdot 10^{-4} \text{N}$

$\Lambda_{\text{CaC}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2} = 113,8 \pm 2,0$

La conductibilité spécifique K de la suspension de $\text{CaC}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2$:

$K = (1,53 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$

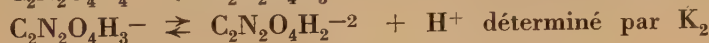
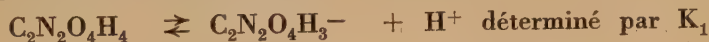
$L_{\text{CaC}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2} = (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$ à $(25 \pm 0,2)^\circ$.

CHAPITRE IV

Détermination des constantes K_1 et K_2 de l'acide oxalyl-dihydroxamique par pH-métrie

Depuis la découverte de l'électrode de verre, on a souvent employé la pH-métrie pour la détermination de constantes des acides faibles)²⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾. En 1924 déjà, Auerbach et Smolczyk ont développé la théorie mathématique des courbes de titration.

L'acide oxalyl-dihydroxamique $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_4$ est un acide dibasique ; donc on a deux constantes selon :



A. Partie expérimentale

Nous avons tiré 100 ml de $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_4$ 10^{-2}M par NaOH 0,1 N.

Les pH sont mesurés avec une électrode de verre combinée « Beckman » et un appareil de précision (potentiomètre E 187 « Metrohm »).

Un titrage et une courbe typiques sont donnés à la figure 3 et dans le Tableau 4.

La température est 20° .

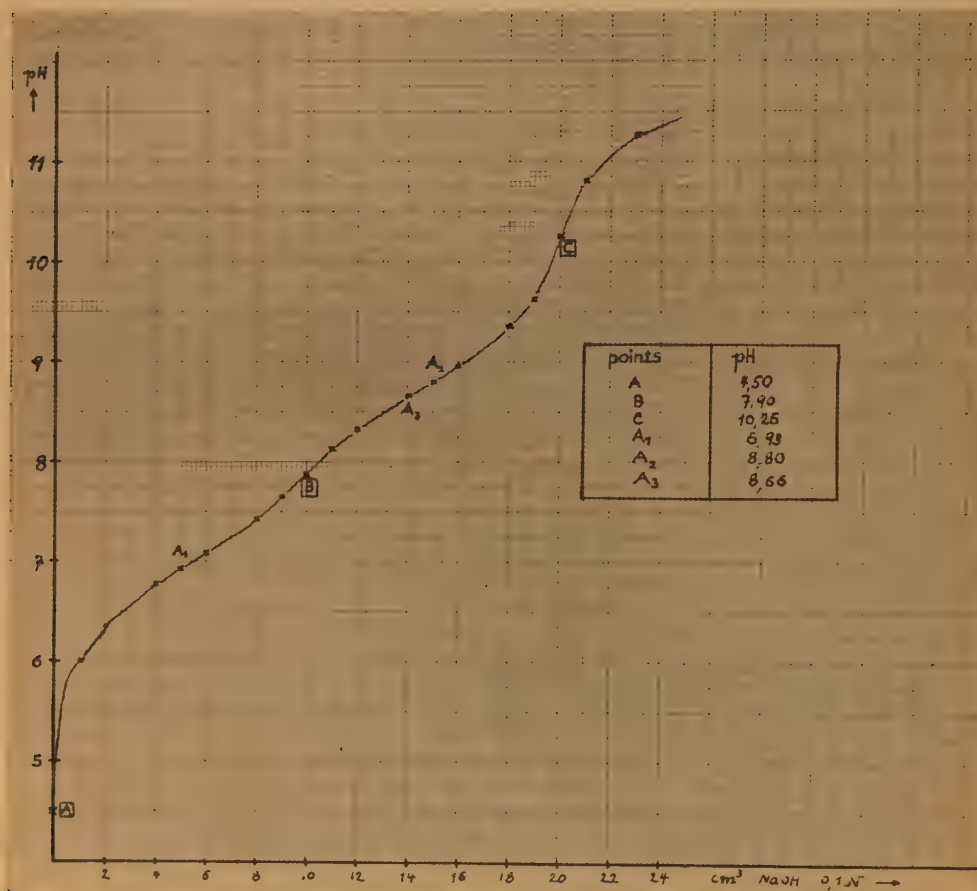


Fig. 3

pH	ml de NaOH ajoutés	pH	ml de NaOH ajoutés
A 4,50	0,0	8,13	11,0
5,67	0,5	8,23	11,5
6,00	1,0	8,32	12,0
6,22	1,5	8,42	12,5
6,36	2,0	8,51	13,0
6,50	2,5	8,59	13,5
6,59	3,0	A ₃ 8,66	14,0
6,69	3,5	8,73	14,5
6,77	4,0	A ₂ 8,80 8,80	15,0
6,86	4,5	8,88	15,5
A ₁ 6,94 6,92	5,0	8,96	16,0
7,02	5,5	9,04	16,5
7,10	6,0	9,15	17,0
7,17	6,5	9,26	17,5
7,26	7,0	9,36	18,0
7,36	7,5	9,48	18,5
7,44	8,0	9,63	19,0
7,55	8,5	9,90	19,5
7,66	9,0	C 10,26	20,0
7,77	9,5	10,82	21,0
B 7,90 7,89	10,0	11,24	23,0
8,02	10,5	11,80	25,0

Tableau 4

Malgré la concentration relativement faible de l'acide oxalyldihydroxamique à cause de sa solubilité limitée, on voit que la courbe est constituée de deux parts :

A — B région des particules $C_2N_2O_4H_4$ et $C_2N_2O_4H_3^-$
 B — C » » ions $C_2N_2O_4H_3^-$ et $C_2N_2O_4H_2^{-2}$

B. Détermination de K_1

La constante K_1 est définie par l'expression :

$$K_1 = \frac{f_{H^+} [H^+] \cdot f_{HA^-} [HA^-]}{f_{H_2A} [H_2A]} \quad (1)$$

$[H^+]$, $[HA^-]$ et $[H_2A]$ sont les concentrations en ion-gramme ou en molécule-gramme par litre de H^+ , HA^- et H_2A ($C_2N_2O_4H_3^-$ et $C_2N_2O_4H_4$). f_{H^+} , f_{HA^-} et f_{H_2A} sont les coefficients d'activité de H^+ , $C_2N_2O_4H_3^-$ et $C_2N_2O_4H_4$.

En raison de l'électroneutralité de la solution :

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [HA^-]$$

$$[HA^-] = [H^+] + [Na^+] - [OH^-]$$

d'où

$$K_1 = \frac{f_{H^+} [H^+] \cdot f_{HA^-} \{ [Na^+] + [H^+] - [OH^-] \}}{f_{H_2A} [H_2A]} \quad (3)$$

Calcul au point A_1 (pH 6,93)

En ce point nous avons :

$$[H_2A] \sim [HA^-]$$

$f_{H^+} [H^+]$ est donné directement par le pH-mètre :

$$pH = 6,93 \quad f_{H^+} [H^+] = 1,18 \cdot 10^{-7}$$

Au point A_1 la solution se compose de :

100 ml de la solution initiale ($C_2N_2O_4H_4$ 10^{-2} M)

5 ml de solution NaOH 0,1 N ajoutée

105 ml de solution totale qui contient :

$5 \cdot 10^{-4}$ ion-gr. de Na^+

$5 \cdot 10^{-4}$ » » » $C_2N_2O_4H_3^-$

$5 \cdot 10^{-4}$ molécule-gr. de $C_2N_2O_4H_4$.

Les concentrations en ion-gr. ou en molécule-gr. par litre sont :

$$4,76 \cdot 10^{-3} [Na^+]$$

$$4,76 \cdot 10^{-3} [C_2N_2O_4H_3^-]$$

$$4,76 \cdot 10^{-3} [C_2N_2O_4H_2^-]$$

La force ionique I d'une solution est donnée par l'équation (4) :

$$I = \frac{1}{2} \sum (z_i)^2 \cdot c_i \quad (4) \quad \begin{array}{l} z_i \text{ : charge des ions} \\ c_i \text{ : concentration des ions} \end{array}$$

Dans notre cas (point A₁) :

$$I = \frac{1}{2} (z_{\text{Na}^+})^2 \cdot c_{\text{Na}^+} + (z_{\text{HA}^-})^2 \cdot c_{\text{HA}^-}$$

$$I = \frac{1}{2} 1 \cdot 4,76 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 4,76 \cdot 10^{-3}$$

$$I = 0,0048$$

Pour une solution diluée dont la force ionique $\ll (0,02)^{31})^{32}$ on peut appliquer la formule de limite de Debye-Huckel :

$$-\log f_{\text{HA}^-} = 0,506 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,0048}$$

$$f_{\text{HA}^-} = 0,92$$

$$f_{\text{H}_2\text{A}} = 1 \quad (\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_4 \text{ n'est pas chargé})$$

Au point A₁ (pH 6,93) [OH⁻] et [H⁺] sont négligeables par rapport à [Na⁺] :

$$\{[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-]\} = 4,76 \cdot 10^{-3}$$

$$K_1 = \frac{1,18 \cdot 10^{-7} \cdot 0,92 \cdot 4,76 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 4,76 \cdot 10^{-3}}$$

$$K_1 = 1,08 \cdot 10^{-7} \quad \text{à } 20^\circ$$

Discussion des erreurs

L'appareil E 187 de Metrohm permet de mesurer les pH avec une précision de $\pm 0,02$ pH. Dans notre cas, on a donc les limites pH 6,91 et 6,95. Avec ces valeurs extrêmes, le calcul donne pour K₁ : $1,13 \cdot 10^{-7}$ et $1,03 \cdot 10^{-7}$. Par rapport aux erreurs dues aux mesures de pH, celles des burettes et des ballons jaugés sont négligeables.

$$K_1 = (1,08 \pm 0,05) \cdot 10^{-7} \quad \text{à } 20^\circ$$

C. Détermination de K₂

Calcul au point A₂ (pH 8,80)

Pour les raisons indiquées à propos de la détermination de K₁, nous avons choisi pour le calcul de K₂ le point A₂ (pH 8,80), où la composition de la solution est la suivante :

100 ml de solution initiale (C₂N₂O₄H₄ 10⁻²M)

15 ml de solution NaOH 0,1 N ajoutée

115 ml de solution totale qui contient :

$1,5 \cdot 10^{-3}$ ion-gr de Na^+ ($1,305 \cdot 10^{-2}$ ion-gr par litre)
 $0,5 \cdot 10^{-3}$ » » de HA^- ($0,435 \cdot 10^{-2}$ » » » »)
 $0,5 \cdot 10^{-3}$ » » de A^{-2} ($0,435 \cdot 10^{-2}$ » » » »)

Pour ce cas spécial, il est nécessaire de modifier la formule générale de Bronsted. La constante K_2 est définie :

$$K_2 = \frac{f_{\text{A}^{-2}} [\text{A}^{-2}] \cdot f_{\text{H}^+} [\text{H}^+]}{f_{\text{HA}^-} \cdot [\text{HA}^-]} \quad (5)$$

$[\text{A}^{-2}]$ est la concentration de A^{-2} ($\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2^{-2}$) en ion-gramme par litre. $f_{\text{A}^{-2}}$ est le coefficient d'activité des ions $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2^{-2}$.

Posons l'équation :

$$[\text{A}^{-2}] + [\text{HA}^-] = c_B + c_A \quad (6)$$

dans laquelle est c_B concentration de la base A^{-2} , c_A celle de l'acide HA^- .

Et en raison de l'électroneutralité de la solution, on peut poser :

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = 2 [\text{A}^{-2}] + [\text{HA}^-] + [\text{OH}^-] \quad (7)$$

$$2 [\text{A}^{-2}] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] - [\text{HA}^-] - [\text{OH}^-]$$

$[\text{Na}^+]$ et $[\text{HA}^-]$ peuvent être remplacés par c_A . Au point A_2 on trouve : $[\text{HA}^-] = c_A$, $[\text{Na}^+] = 3c_A$, d'où :

$$2 [\text{A}^{-2}] = 3 c_A + [\text{H}^+] - c_A - [\text{OH}^-]$$

$$[\text{A}^{-2}] = c_A + \frac{1}{2} [\text{H}^+] - \frac{1}{2} [\text{OH}^-]$$

(7a)

$[\text{HA}^-]$ peut être calculé au moyen de l'équation (6)

$$[\text{HA}^-] = c_B + c_A - [\text{A}^{-2}]$$

$$[\text{HA}^-] = c_B - \frac{1}{2} [\text{H}^+] + \frac{1}{2} [\text{OH}^-] \quad (7b)$$

Etant donnés le pH 8,80 et la constante K_1 , la concentration des particules $C_2N_2O_4H_4$ peut être négligée au point A_2 . En introduisant les valeurs trouvées pour $[A^{-2}]$ (7a) et $[HA^{-}]$ (7b) dans l'équation (5) on obtient :

$$K_2 = \frac{f_{A^{-2}} \{c_A + \frac{1}{2} [H^+] - \frac{1}{2} [OH^{-}]\} \cdot f_{H^+} [H^+]}{f_{HA^{-}} \{c_B - \frac{1}{2} [H^+] + \frac{1}{2} [OH^{-}]\}} \quad (8)$$

Formule générale de Brnsted modifiée

c_B concentration de la base ($C_2N_2O_4H_2^{-2}$)

c_A » » l'acide ($C_2N_2O_4H_3^{-}$)

En tenant compte de la dilution, on trouve au point A_2 (voir p. 24) :

$$c_B = 4,35 \cdot 10^{-3} \text{ ion-gr/l, } c_A = 4,35 \cdot 10^{-3} \text{ ion gr/l,}$$

$$[Na^+] = 1,305 \cdot 10^{-2} \text{ ion-gr/l}$$

La force ionique I de la solution est

$$I = \frac{1}{2} (1 \cdot 4,35 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 1,305 \cdot 10^{-2} + 4 \cdot 4,35 \cdot 10^{-3})$$

$$I = 0,0174$$

$$-\log f_{HA^{-}} = 0,506 \cdot \sqrt{0,0174}$$

$$-\log f_{HA^{-}} = 0,86$$

$$-\log f_{A^{-2}} = 0,506 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,0174}$$

$$f_{A^{-2}} = 0,545$$

$$\text{Au point } A_2, \text{ pH } 8,80 \quad f_{H^+} [H^+] = 1,59 \cdot 10^{-9} \quad (= [H^+])$$

$$[OH^{-}] = 6,25 \cdot 10^{-6}$$

$$K_2 = \frac{0,545 (0,435 \cdot 10^{-2} + \frac{1}{2} \cdot 1,59 \cdot 10^{-9} - \frac{1}{2} \cdot 6,25 \cdot 10^{-6}) \cdot 1,59 \cdot 10^{-9}}{0,86 (0,435 \cdot 10^{-2} - \frac{1}{2} \cdot 1,59 \cdot 10^{-9} + \frac{1}{2} \cdot 6,25 \cdot 10^{-6})}$$

$$K_2 = 1,01 \cdot 10^{-9} \text{ à } 20^\circ$$

En ce qui concerne les erreurs, les remarques données lors de la détermination de K_1 sont valables dans ce cas.

$$K_2 = (1,01 \pm 0,05) \cdot 10^{-9} \text{ à } 20^\circ$$

D. Discussion

La formule (8) ne peut être employée qu'au point A_2 . Il est possible de la généraliser de sorte qu'elle devienne valable pour chaque point de la courbe BC. On a besoin de trois équations.

$$(5) \quad \frac{f_{A^{-2}} [A^{-2}]}{f_{HA^{-}} [HA^{-}]} \cdot \frac{f_{H^{+}} [H^{+}]}{c_T} = K_2$$

$$(9) \quad [AH_2] + [AH^{-}] + [A^{-2}] = c_T \quad \text{concentration totale du réactif}$$

$[AH_2]$ est négligeable par rapport à $[AH^{-}]$ et $[A^{-2}]$ dans le domaine BC de la courbe :

$$(9a) \quad [AH^{-}] + [A^{-2}] = c_T$$

A cause de l'électroneutralité de la solution :

$$(10) \quad [Na^{+}] + [H^{+}] = [OH^{-}] + [AH^{-}] + 2 [A^{-2}]$$

On tire des équations (9a) et (10) :

$$[AH^{-}] = 2c_T + [OH^{-}] - [Na^{+}] - [H^{+}]$$

$$[A^{-2}] = [Na^{+}] + [H^{+}] - [OH^{-}] - c_T$$

Les valeurs ainsi trouvées sont introduites dans (5) :

$$(11) \quad \frac{f_{A^{-2}} \{ [Na^{+}] + [H^{+}] - [OH^{-}] - c_T \} \cdot f_{H^{+}} [H^{+}]}{f_{HA^{-}} \{ 2 c_T + [OH^{-}] - [Na^{+}] - [H^{+}] \}} = K_2$$

formule (8) généralisée pour chaque point de la courbe BC.

Exemple 1

Les valeurs trouvées au point A_2 sont introduites dans la formule (11) :

$$K_2 = \frac{0,545 (1,305 \cdot 10^{-2} + 1,59 \cdot 10^{-9} - 6,25 \cdot 10^{-6} - 0,87 \cdot 10^{-2}) 1,59 \cdot 10^{-9}}{0,86 (1,74 \cdot 10^{-2} + 6,25 \cdot 10^{-6} - 1,305 \cdot 10^{-2} - 1,59 \cdot 10^{-9})}$$

$$K_2 = 1,01 \cdot 10^{-9}$$

Exemple 2

Prenons comme deuxième exemple le point A_3 pH 8,66.

100 ml de la solution initiale (du réactif)

14 ml de NaOH 0,1 N ajouté

114 ml de solution totale qui contient

$0,876 \cdot 10^{-2}$ mol-gr par litre du réactif

$1,23 \cdot 10^{-2}$ » » » » de Na^{+}

Pour calculer K_2 au moyen de la formule (11) toutes les valeurs sont connues sauf les coefficients d'activité f_{HA-} et f_{A-2} . En faisant une première approximation, on calcule la constante K_2' (apparente) en simplifiant

$$f_{A-2} = f_{HA-} = 1.$$

La constante apparente K_2 connue, on est en mesure de calculer les valeurs exactes de f_{A-2} et f_{HA-} que l'on introduit de nouveau dans l'équation (11) et on obtient ensuite la valeur exacte de K_2 .

$$\frac{1 \cdot (1,23 \cdot 10^{-2} - 0,876 \cdot 10^{-2}) \cdot 2,19 \cdot 10^{-9}}{1 \cdot (1,752 \cdot 10^{-2} - 1,23 \cdot 10^{-2})} = K_2'.$$

$$K_2' = 1,49 \cdot 10^{-9}$$

$$\frac{[A^{-2}] \cdot [H^+]}{[HA^{-}]} = 1,49 \cdot 10^{-9}$$

$$\frac{[A^{-2}]}{[HA^{-}]} = \frac{1,49 \cdot 10^{-9}}{2,19 \cdot 10^{-9}} = 0,678 \quad (12)$$

$$[A^{-}] + [HA^{-}] = 0,876 \cdot 10^{-2} \quad (13)$$

On tire des équations (12) et (13) :

$$\begin{aligned} [A^{-2}] &= 0,355 \cdot 10^{-2} \text{ ion-gr par litre} \\ [HA^{-}] &= 0,521 \cdot 10^{-2} \text{ » » » »} \end{aligned}$$

La force ionique $I = \frac{1}{2} 1,23 \cdot 10^{-2} + 0,521 \cdot 10^{-2} + 4 \cdot 0,355 \cdot 10^{-2}$

$$I = 1,59 \cdot 10^{-2}$$

$$-\log f_{HA-} = 0,506 \cdot 1 \cdot 1,59 \cdot 10^{-2}$$

$$f_{HA-} = 0,86$$

$$-\log f_{A-2} = 0,506 \cdot 4 \cdot 1,59 \cdot 10^{-2}$$

$$f_{A-2} = 0,556$$

$$\frac{0,556 \cdot (1,23 \cdot 10^{-2} - 0,876 \cdot 10^{-2}) \cdot 2,19 \cdot 10^{-9}}{0,86 \cdot (1,752 \cdot 10^{-2} - 1,23 \cdot 10^{-2})} = K_2$$

$$K_2 = 0,96 \cdot 10^{-9}$$

Les limites de la formule généralisée (11) sont données par les points B ($[Na^+] = c_T$) = 0 et C ($2c_T = [Na^+]$) = 0.

Du point de vue pratique, le point A_2 est certainement le meilleur et on ne s'éloignera pas trop de ce point pour calculer la constante K_2 .

CHAPITRE V

Détermination du produit de solubilité de $C_2N_2O_4H_2Ca$ par pH-métrie en présence des ions Ca^{+2} et Mg^{+2}

Nous avons déterminé le produit de solubilité du sel de Ca^{+2} de l'acide oxalyl-dihydroxamique par une méthode conductométrique. On peut déterminer également des produits de solubilité par pH-métrie.

En calculant $[C_2N_2O_4H_2^{-2}]$ à un pH déterminé à l'aide des constantes K_1 et K_2 et $[Ca^{+2}]$ connu, il est possible de trouver le produit de solubilité de $C_2N_2O_4H_2Ca$. Bien que cette méthode soit moins précise, elle est une sorte de contrôle utile des valeurs numériques trouvées dans les chapitres III et IV.

A. Principe de la méthode

On part d'une solution renfermant des quantités connues de Ca^{+2} et de $C_2N_2O_4H_4$ à laquelle on a ajouté préalablement un excès de HCl . On verse lentement de la soude titrée dans la solution en mesurant le pH après chaque addition. L'acide chlorhydrique est tout d'abord neutralisé, puis il y a formation des ions $C_2N_2O_4H_3^{-}$ et $C_2N_2O_4H_2^{-2}$ dominée par les constantes K_1 et K_2 . Le pH, les constantes K_1 et K_2 étant connus, il est possible de calculer la concentration des ions $C_2N_2O_4H_2^{-2}$ lors de l'apparition du précipité de $C_2N_2O_4H_2Ca$.

B. Partie expérimentale

La solution initiale contient :

100 ml de $C_2N_2O_4H_4$ 0,01 M	10 ml HCl 0,1 M
100 ml de $CaCl_2$ 0,01 M	10 ml de H_2O ajouté

Le tableau 5 donne les pH mesurés en fonction de $NaOH$ 0,1 M ajouté.

pH	ml de NaOH 0,1 N ajoutés	
2,02	0,0	
2,08	1,0	
2,14	3,0	
2,26	5,0	
2,48	7,0	
2,92	9,0	
4,22	10,0	
5,48	12,0	
5,72	13,0	
5,92	14,0	
6,22	16,0	
6,35	17,0	
6,44	18,0	
6,58	19,0	
6,67	19,5	← opalescence de la solution
6,72	20,0	
6,80	20,5	
6,88	21,0	
6,94	21,5	
7,02	22,0	
7,08	22,5	← le précipité se dépose

Tableau 5

Les pH sont mesurés avec un appareil Metrohm E 187 et une électrode de verre Beckman. La précision avec laquelle on peut déceler le début de précipitation est de $\pm 0,2$ pH (moyen de cinq essais).

C. Le produit de solubilité

220	ml de la solution initiale
19,5	» » » NaOH 0,1 N ajouté
239,5	ml de solution totale (pH 6,67) qui contient :
	$4,18 \cdot 10^{-3}$ ion-gr par litre de Ca^{+2}
	$4,18 \cdot 10^{-3}$ mol-gr » » de réactif

$$(1) \quad [AH_2] + [AH^-] + [A^{-2}] = c_T \quad (c_T \text{ concentration totale du réactif})$$

$$(2) \quad \frac{[AH^-] \cdot [H^+]}{[AH_2]} = K_1' \quad K_1' = 1,08 \cdot 10^{-7}$$

$$(3) \quad \frac{[A^{-2}] \cdot [H^+]}{[AH^-]} = K_2' \quad K_2' = 1,49 \cdot 10^{-9}$$

K_1 et K_2 sont des constantes apparentes (voir p. 29) et étant donné que le pH du début de la précipitation est entaché d'une assez grande erreur, nous n'avons pas estimé utile de faire intervenir les activités.

L'équation (1) donne $[AH_2] = c_T - [AH^-] - [A^{-2}]$

On introduit cette valeur dans l'équation (2) :

$$\frac{[AH^-] \cdot [H^+]}{c_T - [AH^-] - [A^{-2}]} = K_1' \quad (2a)$$

Si l'on combine les équations (2a) et (3) :

$$\frac{\frac{[A^{-2}] \cdot [H^+]}{K_2'} \cdot [H^+]}{c_T - \frac{[A^{-2}] \cdot [H^+]}{K_2'} - [A^{-2}]} = K_1' \quad (4)$$

Au moyen de l'équation (4) on arrive à calculer $[A^{-2}]$ au pH 6,67.

$$c_T = 4,18 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = 6,67 \quad [H^+] = 2,14 \cdot 10^{-7}$$

$$K_1' = 1,08 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2' = 1,48 \cdot 10^{-9}$$

$$[A^{-2}] = 0,97 \cdot 10^{-5}$$

$$L \quad C_2N_2O_4H_4 = [C_2N_2O_4H_2] \cdot [Ca^{+2}] = 0,97 \cdot 10^{-5} \cdot 4,18 \cdot 10^{-3}$$

$$L \quad C_2N_2O_4H_4 = 4,05 \cdot 10^{-8} \quad \text{à } 20^0$$

La valeur ainsi trouvée est assez proche de celle du produit de solubilité déterminé par la méthode conductométrique.

$$\begin{array}{l} \text{Donc on trouve par } pH\text{-métrie} \quad L \quad CaC_2N_2O_4H_2 = 4 \cdot 10^{-8} \text{ à } 20^0 \\ \text{par conductométrie} \quad L \quad CaC_2N_2O_4H_2 = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ à } 25^0 \end{array}$$

Remarque

Le produit de solubilité du sel de Mg^{+2} avec l'acide oxalyl-dihydroxamique est d'un autre ordre de grandeur que celui du sel de calcium. En remplaçant dans les essais pratiques (pages 31 et 32) le calcium par une quantité équimoléculaire de magnésium, la solution reste entièrement claire jusqu'à un pH de 10 environ. Le composé peu soluble qui précipite dès le pH 10 environ n'est pas $C_2N_2O_4H_2Mg$, mais $Mg(OH)_2$ (absence de l'azote dans le précipité !), déterminé par le produit de solubilité de $Mg(OH)_2$. En modifiant les concentrations de Mg^{+2} le début de formation du précipité a toujours lieu lorsque la concentration des ions OH^- est telle que l'on dépasse le produit de solubilité de $Mg(OH)_2$.

CHAPITRE VI

Etude des complexes du fer ferrique avec l'acide oxalyl-dihydroxamique

A. Introduction

S. K. Dhar et A. K. Das Gupta)⁶ font usage du complexe ferrique de l'acide oxalyl-dihydroxamique en milieu acétique (pH 2 - 3) pour le dosage du calcium. Ils ont trouvé par la méthode de Job)³³)³⁴ que le rapport : réactif (acide oxalyl-dihydroxamique) : fer est égal à 3. En contrôlant ces données, nous avons confirmé l'existence de ces complexes en milieu acétique.

Il est probable que l'acide acétique joue un rôle dans la formation de complexe. C'est pourquoi nous avons également étudié la formation des complexes en milieu perchlorique.

a) Le spectre d'absorption du réactif

La figure 4 et le tableau 5a donnent le spectre d'absorption de l'acide oxalyl-dihydroxamique (« réactif ») $C_2N_2O_4H_4$ dans le système perchlorique à divers pH. En ordonnées nous avons les densités optiques, en abscisses les longueurs d'onde.

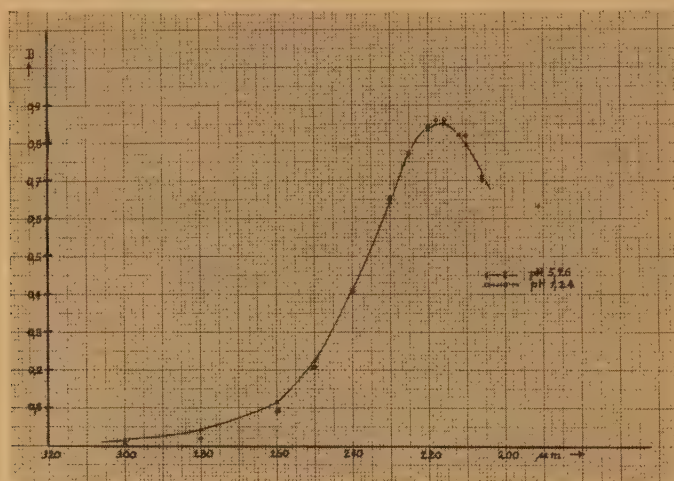


Fig. 4

longueur d'onde (μm)	Densités optiques	
	pH 5,26	pH 1,24
320	0,01	0,00
300	0,017	0,005
290	0,027	0,010
280	0,041	0,020
270	0,066	0,043
260	0,115	0,092
250	0,225	0,205
240	0,410	0,405
235	0,53	0,525
230	0,645	0,655
225	0,775	0,77
220	0,835	0,84
218	0,845	0,86
216	0,85	0,86
214	0,845	0,85
212	0,82	0,825
210	0,795	0,82
208	0,755	0,745
206	0,710	0,70

Tableau 5a

Le système perchlorique est constitué comme suit : La concentration des ions ClO_4^- est toujours 0,1 N. Les divers pH sont obtenus par mélange de solutions NaClO_4 0,1 N et HClO_4 0,1 N et sont déterminés à l'aide d'un pH-mètre Metrohm E 187. Les spectres d'absorption ont été déterminés avec l'appareil Unicam SP 500, cuves de quartz (épaisseur 1 cm) pour une concentration du réactif égale à 10^{-4} M. Les spectres d'absorption au pH 1,24 et 5,26 sont à peu près les mêmes ; il n'y a pas d'absorption sensible dans le visible ; par contre, on observe une absorption maximum dans la région ultraviolette à $215 \mu\text{m}$.

b) L'absorption du fer ferrique (voir tableau 6)

Les solutions du fer ferrique sont préparées en dissolvant le sel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ purissimum (produit Merck) dans le mélange perchlorique. Le titre de fer est contrôlé par gravimétrie.

(oxyde de fer !). La concentration du fer ferrique est égale à $5 \cdot 10^{-4}M$, le pH de la solution est de 2,50 ; le spectre d'absorption est mesuré avec l'appareil Unicam SP 500, cuves de quartz (épaisseur 1 mm).

longueur d'onde (μm)	densité optique	longueur d'onde (μm)	densité optique
400	0,000	310	0,048
390	0,001	300	0,054
380	0,003	290	0,056
370	0,005	280	0,061
360	0,009	270	0,074
350	0,015	260	0,099
340	0,023	250	0,126
330	0,032	240	0,149
320	0,040	230	0,169

Tableau 6

c) *L'existence de plusieurs complexes*

En milieu perchlorique, il existe plusieurs complexes.

En mélangeant des solutions de fer ferrique et du réactif au pH 2,80, on observe en effet la formation d'au moins deux complexes. Le *complexe orange* s'obtient avec un grand excès du réactif, alors que le *complexe violet* est formé en présence d'un grand excès de fer ferrique. La méthode de Meloche)³⁵ nous a semblé la plus apte à la détermination des rapports réactif/fer et des constantes de ces complexes.

B. *Le complexe orange*

a) *Partie théorique*

Le complexe orange se forme en présence d'un grand excès du réactif. Admettons provisoirement qu'un ion ferrique réagit avec n molécules du réactif (R), sans considérer les charges :



La constante de stabilité K du complexe FeR_n est définie par l'expression :

$$\frac{[\text{FeR}_n]}{[\text{Fe(III)}] \cdot [\text{R}]^n} = K \quad (1)$$

$[\text{FeR}_n]$, $[\text{Fe(III)}]$ et $[\text{R}]$ sont les concentrations en molécule-gr (ou en ion-gramme) par litre de FeR_n , Fe(III) et R . La constante ainsi définie s'applique au milieu perchlorique 0,1 N sans tenir compte des activités)³⁶ mais à force ionique constante ($I = 0,1$).

Admettons

c_K	concentration du complexe FeR_n (mol-gr/l)
$c_o \text{ Fe}$	» totale du fer ferrique ion-gr/l)
$c_o \text{ R}$	» du réactif (mol-gr/l).

L'équation (1) s'écrit :

$$K = \frac{c_K}{(c_o \text{ Fe} - c_K) (c_o \text{ R} - n c_K)^n}$$

Supposons que $n c_K$ soit négligeable par rapport à $c_o \text{ R}$; nous verrons plus loin (page 40) que nous pouvons faire cette approximation :

$$K = \frac{c_K}{(c_o \text{ Fe} - c_K) (c_o \text{ R})^n}$$

$$\frac{c_K}{c_o \text{ Fe}} = \frac{K \cdot (c_o \text{ R})^n}{1 + K \cdot (c_o \text{ R})^n} \quad (2)$$

L'équation (2) contient deux inconnus : n et K . Si l'on considère le cas particulier

$$\frac{c_K}{c_o \text{ Fe}} = \frac{1}{2}$$

pour lequel la moitié de fer est complexée, on remarque qu'il se réalise pour une et une seule concentration du réactif $c_o R^{1/2}$, que nous allons calculer.

On peut poser :

$$\frac{1}{2} = \frac{K \cdot (c_o R^{1/2})^n}{1 + K \cdot (c_o R^{1/2})^n}$$

et en tirant la constante, on obtient :

$$K = \frac{1}{(c_o R^{1/2})^n} \quad (3)$$

En remplaçant dans (2) K par sa valeur tirée de (3) on peut écrire :

$$c_K = c_o Fe \cdot \frac{\left(\frac{c_o R}{c_o R^{1/2}} \right)^n}{1 + \left(\frac{c_o R}{c_o R^{1/2}} \right)^n} \quad (4)$$

L'équation (4) permet de déterminer n, le nombre de molécules R qui réagissent avec un ion ferrique pour former le complexe FeR_n . $c_o Fe$ et $c_o R$ sont connus (concentrations initiales!) et c_K peut être déterminé.

b) Déterminations expérimentales

1. Détermination de c_K

Nous avons préalablement déterminé D_{lim} (densité optique limite) obtenue pour une quantité de fer ferrique connue et un excès suffisant du réactif pour que tout le fer soit complexé ; dans ces conditions :

$$c_o Fe = c_K = 2.10^{-4} \text{ mol-gr par litre}$$

$$c_o R = 5.10^{-2} \text{ mol-gr par litre (excès suffisant)}$$

Les conditions expérimentales sont les suivantes : absorptiomètre Spekker-Hilger, filtre Ilford 603, épaisseur de la cuve 4 cm, système perchlorique, pH 2,80.

$$D_{\text{lim}} = 1,40 \text{ (mesuré)}$$

$$D_{\text{lim}} = \frac{\epsilon}{K(\lambda_{\text{max}})} \cdot c_K \cdot d \quad (5)$$

d : épaisseur de la cuve

$\epsilon_{K(\lambda_{\text{max}})}$: extinction molaire du complexe

$$\epsilon_{K(\lambda_{\text{max}})} = 1750$$

Nous avons vérifié préalablement que le complexe suit la loi de Lambert-Beer ; l'extinction molaire connue, on peut donc calculer pour chaque densité optique mesurée (D_{mes}) la concentration correspondante c_K du complexe (voir tableau 7). La figure 5 donne la courbe obtenue par la méthode de Meloche.

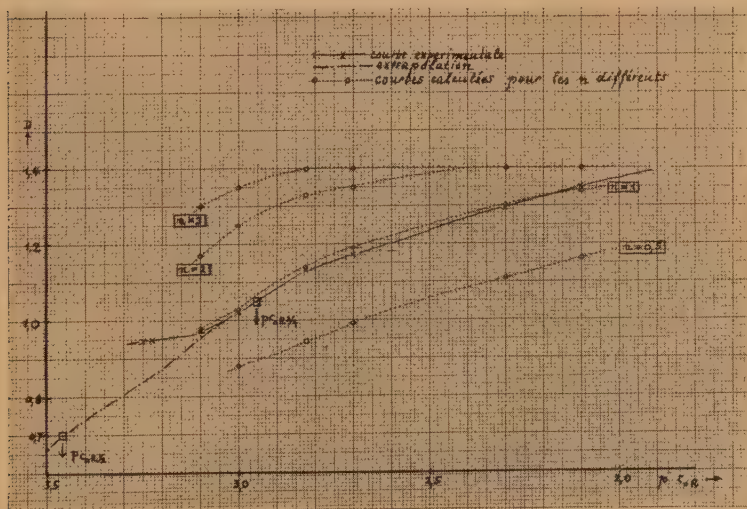


Fig. 5

2. Détermination de $c_o R^{1/2}$

La figure 5 et le tableau 7 donnent les densités optiques obtenues pour différentes concentrations du réactif, la concentration du fer, $c_o Fe$, étant constante et égale à 2.10^{-4} mol-gr par litre. La moitié du fer est complexé lorsque la densité optique est égale à 0,70 ($D_{lim} = 1,40$). Par extrapolation, on obtient la valeur correspondante

$$c_o R^{1/2} =$$

3. Détermination de n

Le tableau 7 donne les densités optiques calculées au moyen des équations (4) et (5) en y introduisant diverses valeurs de n . La comparaison des densités optiques mesurées avec les densités optiques calculées permet de conclure que

$$n = 1$$

$D_{mes.}$	c_K	$c_o Fe$	$c_o R$	D_{cal} $n=\frac{1}{2}$	D_{cal} $n=1$	D_{cal} $n=2$	D_{cal} $n=3$
1,35	$1,93 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$	1,16	1,34	1,40	1,40
1,29	1,84 .	»	$5 \cdot 10^{-3}$	1,11	1,305	1,40	1,40
1,17	1,67 .	»	$2 \cdot 10^{-3}$	0,99	1,19	1,35	1,40
1,13	1,61 .	»	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,945	1,14	1,33	1,40
1,02	1,46 .	»	$1 \cdot 10^{-3}$	0,88	1,03	1,25	1,35
0,97	1,385 .	»	$8 \cdot 10^{-4}$	—	0,975	1,17	1,30
0,95	—	»	$6 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—

Tableau 7

4. Détermination de K

La constante de stabilité K peut être trouvée au moyen de l'équation (3) :

$$K = \frac{1}{3,5 \cdot 10^{-4}} \quad K = 2,9 \cdot 10^3$$

La constante de complexe est donc $K_c = 3,5 \cdot 10^{-4}$

c) Discussion

L'allure de la courbe de Meloche est bonne pour un rapport

$$\frac{\text{Concentration du réactif}}{\text{Concentration du fer}} > 4$$

Dans le cas

$$\frac{\text{Concentration du réactif}}{\text{Concentration du fer}} < 4$$

on ne peut plus négliger $n c_K$ par rapport à $c_o R$ dans l'équation (1) et la courbe devient irrégulière. On trouve par exemple pour une concentration de fer $c_o Fe = 2 \cdot 10^{-4}$ et une concentration du réactif $c_o R = 6 \cdot 10^{-4}$ une densité optique de 0,95 (voir tableau p. 40) à cause de la formation partielle d'un deuxième complexe que nous avons mis en évidence par le spectre d'absorption de cette solution. La méthode de Meloche est donc une méthode limite ; c'est pourquoi nous avons dû avoir recours à l'extrapolation pour déterminer $c_o R^{1/2}$.

On peut éviter cette extrapolation en procédant de la façon suivante.

Reprenons l'équation (2) :

$$\frac{c_K}{c_o Fe} = \frac{K \cdot (c_o R)^n}{1 + K \cdot (c_o R)^n} \quad (2)$$

Au lieu de poser

$$\frac{c_K}{c_o Fe} = \frac{1}{2}$$

nous supposons le rapport

$$\frac{c_K}{c_o Fe} = \frac{3}{4}$$

qui convient à une et une seule concentration déterminée de $c_o R$ soit :
 $c_o R^{3/4}$ cette concentration.

On pose donc :

$$\frac{3}{4} = \frac{K \cdot (c_o R^{3/4})^n}{1 + K \cdot (c_o R^{3/4})^n}$$

$$K = \frac{3}{(c_o R^{3/4})^n} \quad (3a)$$

$$c_K = c_o Fe \frac{\left(\frac{c_o R}{c_o R^{3/4}} \right)^n \cdot 3}{1 + \left(\frac{c_o R}{c_o R^{3/4}} \right)^n} \quad (4a)$$

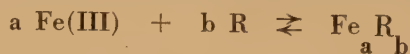
Le tableau 8 donne les résultats obtenus en appliquant les équations (3a) et (4a). Là encore nous trouvons

$$n = 1$$

D _{mes}	c _K	c _o Fe	c _o R	D _{cal} n=1/2	D _{cal} n=1	D _{cal} n=2
1,35	1,93 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻⁴	8 · 10 ⁻³	1,24	1,34	1,40
1,29	1,84 ·	»	5 · 10 ⁻³	1,21	1,30	1,40
1,17	1,67 ·	»	2 · 10 ⁻³	1,12	1,18	1,35
1,13	1,61 ·	»	1,5 · 10 ⁻³	1,09	1,12	1,32

Tableau 8

Pour obtenir les équations (3) et (4) nous avons supposé qu'un ion ferrique réagit avec une ou plusieurs molécules R en formant le complexe FeR_n. Considérons maintenant la réaction générale :



La constante de stabilité K₁ est définie par l'équation (5) :

$$K_1 = \frac{[\text{Fe}_a \text{ R}_b]}{[\text{Fe(III)}]^a \cdot [\text{R}]^b} \quad (5)$$

D'autre part, on a :

$$[\text{Fe(III)}] + a [\text{Fe R}_a \text{R}_b] = c_o \text{ Fe}$$

$$[\text{R}] + b [\text{Fe R}_a \text{R}_b] = x \cdot c_o \text{ Fe} (= c_o \text{ R})$$

$$K_c = \frac{(c_o \text{ Fe} - a [\text{Fe R}_a \text{R}_b])^a \cdot (x \cdot c_o \text{ Fe} - b [\text{Fe R}_a \text{R}_b])^b}{[\text{Fe R}_a \text{R}_b]} \quad (6)$$

$$K_c \text{ est la constante de dissociation ; } \frac{1}{K_c} = K_1$$

K_1 : constante de stabilité

La méthode de Meloche ne peut s'appliquer qu'à des cas particuliers

$$a = 1, b \gg 1 \text{ et } b = 1, a \gg 1$$

Pour confirmer les considérations qui précèdent, nous avons calculé K_c au moyen des valeurs trouvées par la méthode de Meloche (tableaux 9 et 10) en faisant varier les coefficients a et b.

$c K$	$c_o \text{ Fe}$	$c_o \text{ R} (= x \cdot c_o \text{ Fe})$	x	points
$1,84 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$50 \cdot 10^{-4}$	25	R
$1,67 \cdot 10^{-4}$	»	$20 \cdot 10^{-4}$	10	M
$1,46 \cdot 10^{-4}$	»	$10 \cdot 10^{-4}$	5	P

Tableau 9

points	K_c calculé pour		
	$a = 1$ $b = 1$	$a = 1$ $b = 2$	$a = 2$ $b = 3$
R	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-11}$
M	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-13}$
P	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$

Tableau 10

Seules les valeurs de K_c trouvées pour $a = 1$ et $b = 1$ sont sensiblement constantes, ce qui confirme les résultats précédents. Le complexe orange a donc pour formule FeR et pour constante de dissociation

$$3,5 \cdot 10^{-4} \quad (\text{avec } c_o R^{1/2})$$

$$3,7 \cdot 10^{-4} \quad (\text{avec } c_o R^{3/4}).$$

Discussion de l'erreur

Les principales causes d'erreurs sont les suivantes : déterminations des densités optiques (erreur $\pm 3\%$ environ), extrapolation de $c_o R^{1/2}$ (erreur $\pm 5\%$ environ), interpolation de $c_o R^{3/4}$ (erreur $\pm 3\%$ environ). Etant donné que la loi de Lambert-Beer, qui est à la base de nos considérations n'est jamais entièrement suivie, on peut estimer l'ordre de grandeur de l'erreur à 10% environ.

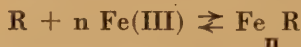
En tenant compte de ces diverses considérations, on obtient :

$$K_c = (3,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$$

C. Le complexe violet

a) Introduction théorique

Le complexe violet se forme en présence d'un grand excès de ions ferriques. Admettons provisoirement — comme dans le cas précédent — qu'une seule molécule R du réactif réagit avec n ions ferriques ($n > 1$) sans tenir compte des charges :



La constante de stabilité du complexe $Fe_n R$ est définie par l'équation (1b) :

$$K = \frac{[Fe_n R]}{[R] \cdot [Fe(III)]^n} \quad (1b)$$

$$K = \frac{3}{(c_o Fe^{3/4})^n} \quad (3b)$$

$$c_K = c_o R \frac{3 \left(\frac{c_o Fe}{c_o Fe^{3/4}} \right)^n}{1 + 3 \left(\frac{c_o Fe}{c_o Fe^{3/4}} \right)^n} \quad (4b)$$

b) Déterminations expérimentales

Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles indiquées p. 39. La figure 6 donne la courbe de Meloche, tracée d'après les valeurs du tableau 11 (page 46).

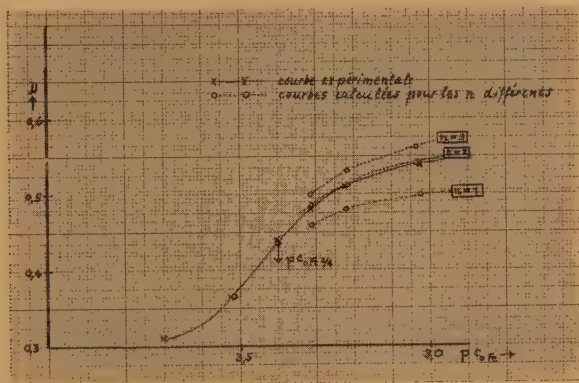


Fig. 6

$D_{lim} = 0,585$ pour $c_o R = 10^{-4}$ mol-gr par litre

$c_o Fe = 10^{-2}$ ion-gr » » (excès suffisant)

$K(\lambda_{max}) = 1463$

D_{mes}	c_K	$c_o R$	$c_o Fe$	D_{cal} $n = 1$	D_{cal} $n = 2$	D_{cal} $n = 3$
0,54	$0,93 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$8 \cdot 10^{-4}$	0,50	0,54	0,565
0,51	0,87 ·	»	$6 \cdot 10^{-4}$	0,48	0,51	0,53
0,48	0,82 ·	»	$5 \cdot 10^{-4}$	0,46	0,48	0,50
0,44	0,75 ·	»	$4 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
0,365	0,625	»	$3 \cdot 10^{-4}$	—	—	—

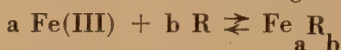
Tableau 11

D'après ces résultats

$$\begin{aligned} n &= 2 \\ K_c &= (5,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

c) *Discussion*

Si l'on considère la réaction générale (voir p. 42) :



on obtient pour la constante de dissociation K_c :

$$K_c = \frac{(c_{\text{o R}} - b [\text{Fe R}_{\frac{a}{b}}])^b \cdot (x \cdot c_{\text{o R}} - a [\text{Fe R}_{\frac{a}{b}}])^a}{[\text{Fe R}_{\frac{a}{b}}]} \quad (6b)$$

En faisant varier les coefficients a et b , on obtient les résultats suivants : (voir tableaux 12 et 13) :

$c K$	$c_{\text{o R}}$	$(c_{\text{o R}}) \cdot x$	x	points
$0,93 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$8 \cdot 10^{-4}$	8	Q
$0,87 \cdot 10^{-4}$	»	$6 \cdot 10^{-4}$	6	S
$0,82 \cdot 10^{-4}$	»	$5 \cdot 10^{-4}$	5	T

Tableau 12

points	K calculé pour		
	$a = 2$ $b = 1$	$a = 3$ $b = 1$	$a = 3$ $b = 2$
Q	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$10,6 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$
S	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$5,9 \cdot 10^{-12}$	$2,3 \cdot 10^{-14}$
T	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-12}$	$8,2 \cdot 10^{-14}$

Tableau 13

Les valeurs trouvées pour K_c avec les coefficients $a = 2$ et $b = 1$ sont les plus satisfaisantes, ce qui confirme les résultats obtenus par la méthode de Meloche. La constitution du complexe violet est donc Fe_2R .

D. *Résumé*

La figure 7 donne les spectres d'absorption des complexes FeR et Fe_2R dans le visible.

La concentration des complexes est égale à 10^{-4} mol-gr par litre dans le système perchlorique au pH 2,80. Les spectres sont établis avec l'appareil Unicam SP 500, épaisseur des cuves 1 cm. La longueur d'onde de l'absorption maximum du complexe Fe_2R est de $510 \text{ m}\mu$, celle du complexe FeR de $460 \text{ m}\mu$.

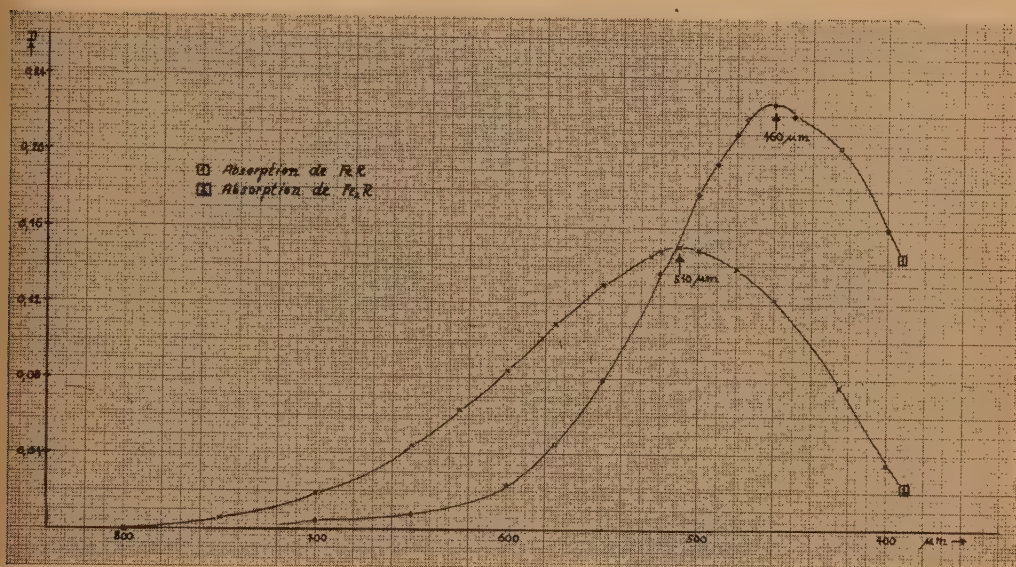
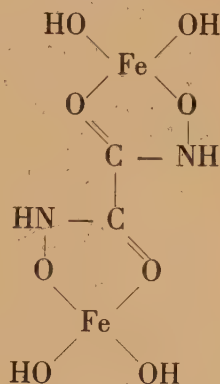
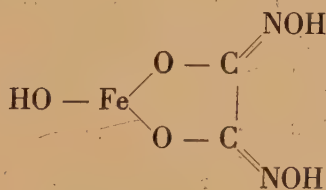


Fig. 7

complexe orange
 FeR

complexe violet
 Fe_2R

structures
probables



extinctions molaires	$\epsilon_k (\lambda \text{ max}) = 1463$	$\epsilon_k (\lambda \text{ max}) = 1750$
constantes de dissociation	$(3,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$(5,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-8}$

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

L'acide oxalyl-dihydroxamique $C_2N_2O_4H_4$ possède des propriétés analytiques intéressantes. Dans cette thèse, nous en avons étudié quelques-unes.

La structure à l'état solide a été déterminée au moyen des spectres infrarouges. Il ne s'agit ni d'un acide hydroxamique vrai ni d'une dioxime mais d'un chélate avec des ponts d'hydrogène intramoléculaires.

Les constantes de dissociation ont été calculées d'après les courbes de titrations obtenues par pH-métrie.

$$\begin{aligned} K_1 &= 1,08 (\pm 0,05) \cdot 10^{-7} \text{ à } 20^\circ \text{ C.} \\ K_2 &= 1,01 (\pm 0,05) \cdot 10^{-9} \quad \gg \end{aligned}$$

Au cours de ces déterminations, nous avons généralisé la formule de Bronsted, de sorte que nous arrivons à déterminer des constantes de dissociation à chaque point de titrage à l'aide d'un calcul d'approximation illimitée.

Le produit de solubilité du sel de Ca^{+2} a été déterminé par une méthode conductométrique qui tient compte de l'hydrolyse de l'anion oxalyl-dihydroxamique.

$$L_{C_2N_2O_4H_2Ca} = 1,8 (\pm 0,3) \cdot 10^{-8} \text{ à } 25^\circ \text{ C.}$$

Les complexes avec le $Fe(III)$ ont été étudiés en mettant au point une méthode colorimétrique trouvée dans la littérature. Dans le milieu perchlorique (force ionique 0,1 ; pH 2,5) on trouve deux complexes FeR et FeR_2 , dont les constantes de dissociation sont :

$$FeR \quad K_c = 3,6 (\pm 0,4) \cdot 10^{-4}$$

$$FeR_2 \quad K_c = 5,3 (\pm 0,6) \cdot 10^{-8}$$

En fait, il s'agit de constantes apparentes.

La découverte des complexons par Schwarzenbach)³⁷ a permis d'établir des dosages élégants du Ca^{+2} et du Mg^{+2} . Cependant, si ces deux ions se trouvent ensemble en solution, une séparation Ca^{+2} d'avec

le Mg^{+2} ou Mg^{+2} d'avec le Ca^{+2} s'impose. Schwarzenbach)³⁸ dose la somme $\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$ en tampon ammoniacal (indicateur : noir d'ériochrome) et le Ca^{+2} seul à pH 12 (indicateur : murexide). Mg^{+2} est trouvé par différence.

Ce dosage n'est pas possible lorsque le rapport $\frac{\text{Ca}}{\text{Mg}}$ est trop grand ou trop petit. Quant aux séparations classiques au moyen de l'oxalate)³⁹)⁴⁰ ou du sulfate)⁴¹, elles sont loin d'être parfaites. Avec l'acide oxalyl-dihydroxamique, on dispose donc d'un nouveau réactif de séparation qui a l'avantage de former un sel de calcium d'une solubilité comparable à l'oxalate de calcium, tandis que l'hydroxamate de magnésium est beaucoup plus soluble que l'oxalate de magnésium.

La sensibilité de la coloration des complexes du Fe(III) avec l'acide oxalyl-dihydroxamique est assez faible, il n'est pas possible d'utiliser ce complexe pour un dosage colorimétrique du Fe(III). Par contre, en chimie organique, on dose par colorimétrie les complexes des esters, des anhydrides et des halogénures d'acides carboxyliques, transformés en acides hydroxamiques)⁴²)⁴³. Toutefois, nos recherches montrent que le rapport acide hydroxamique : Fe(III) doit être soigneusement contrôlé pour obtenir un bon dosage.

Bibliographie

1. H. Lossen, *Ann. d. Chemie* 150, 314 (1869).
2. A. Hantsch, *Chem. Ber.* 27, 801 (1894).
3. W. Lossen, *id.* 27, 1105 (1894).
4. A. Hantsch, *Ann. d. Chemie* 323, 24 (1902).
5. A. Paolini, *Gaz. chim. ital.* 37, 89 (1907).
6. S. K. Dhar et A. K. Das Gupta, *J. Sci. Ind. Research IIB*, 520 (1952).
7. H. I. Yale, *Chem. Rev.* 33, 209-256 (1943).
8. C. K. Ingold, « *Structure and Mechanism in Organic Chemistry* » Ythaka 1953 p. 754.
9. G. Ponzio et R. Sismondi, *Gaz. chim. ital.* 56, 711 (1926).
10. F. Matis, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 323, 505 (1951).
11. K. A. Hoffmann et U. Ehrhardt, *Chem. Ber.* 46, 1463 (1913).
12. Randall, Fowler, Fuson et Dangl, « *Infrared determination of organic structures* » New York 1949, p. 93.
13. L. J. Bellamy, « *The infrared spectra of complex molecules* », Londres 1954, p. 213.
14. M. Freymann et R. Freymann, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 202, 312 (1936).
15. R. C. Voter et col., *Anal. Chem.* 23, 1730 (1951).
16. G. Duyckaerts, *Bull. Soc. roy. sci. Liège* 21, 196 (1952).
17. L. J. Bellamy, *loc. cit.*, p. 84.
18. R. S. Rasmussen et col., *J. am. chem. Soc.* 71, 1068 (1949).
19. J. J. Lingane, « *Electroanalytical Chemistry* » New York 1953, p. 137.
20. Kolthoff et Sandell, « *Textbook of quantitative inorganic analysis* », New York 1950, p. 347.
21. H. S. Harned et B. B. Owen, « *The physical chemistry of electrolytic solutions* », New York 1950, p. 172.
22. O. Ruff, *Z. anorg. Chem.* 185, 387 (1929).
23. J. D'Ans et E. Lax, « *Taschenbuch für Chemiker und Physiker* », Berlin 1949, p. 852.
24. C. D. Hodgman, « *Handbook of Chemistry and Physics* », Cleveland 1945, p. 1385.
25. *Loc. cit.*, p. 54.
26. B. E. Conway, « *Electrochemical Data* », Amsterdam 1952, p. 204.
27. S. Chabarek et A. E. Martell, *J. am. chem. Soc.* 74, 5052 (1952).
28. L. Epars, Thèse, Genève 1949.
29. F. Jaccard, Thèse, Genève 1949.
30. F. Auerbach et E. Smolczik, *Z. phys. Chem.* 110, 65 (1924).
31. G. Charlot, « *Théorie et méthode nouvelles d'analyse qualitative* », Paris 1949, p. 29.

32. G. Kortüm, « Lehrbuch der Elektrochemie », Wiesbaden 1948, p. 154.
 33. P. Job, Ann. Chim., 9, 113 (1928).
 34. M. G. Mellon, « Analytical absorption spectroscopy », New York 1950, p. 44.
 35. V. M. Meloche et C. F. Hiskey, J. am. chem. Soc. 62, 1570 (1940).
 36. G. N. Lewis et col., J. am. chem. Soc. 65, 1150 (1943).
 37. G. Schwarzenbach, « Die komplexometrische Titration », Stuttgart 1955.
 38. Id., p. 57.
 39. T. Holth, Anal. Chem. 21, 1221 (1949).
 40. L. Gordon et A. F. Wroczynski, id. 24, 896 (1952).
 41. P. I. Elving et R. van Atta, id. 22, 1375 (1950).
 42. Réf.)7 p. 243.
 43. F. Feigl et col., Mikrochemie 15, 9 (1934) et 15, 23 (1934).
-

